

## DE19807500

Publication Title:

Surface cure of water-absorbing polymers for use in hygiene articles, packaging materials and nonwovens

Abstract:

Abstract of DE19807500

Surface cure of water-absorbing polymers comprises treating the polymers with a surface curing solution comprising crosslinking agents comprising phosphoric esters and curing and drying by heating during or after treatment. Surface cure of water-absorbing polymers comprises treating the polymers with a surface curing solution comprising crosslinking agents and curing and drying by heating during or after treatment. The crosslinking agent comprises mono(hydroxy- or amino-alkyl) or cyclic phosphoric ester(s) (I) of formula (IA) or (IB), dissolved in an inert solvent; X = hydroxyl (OH) or amino (NH<sub>2</sub>); R = 1-12C alkylene. An Independent claim is also included for water-absorbing polymers produced in this way. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide cb9

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 198 07 500 C 1

②⑦ Aktenzeichen: 198 07 500.6-43  
②② Anmeldetag: 21. 2. 98  
④③ Offenlegungstag: -  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 29. 7. 99

⑤① Int. Cl.<sup>8</sup>:  
C 08 J 3/24

C 08 L 33/00  
C 08 F 265/06  
D 06 M 15/263  
A 61 L 15/60  
// C08L 51/00, 1/26,  
3/18,5/00, C08F  
251/02, 265/02, 267/02,  
267/04, 273/00, 275/00,  
B65D 81/26

DE 198 07 500 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:  
Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

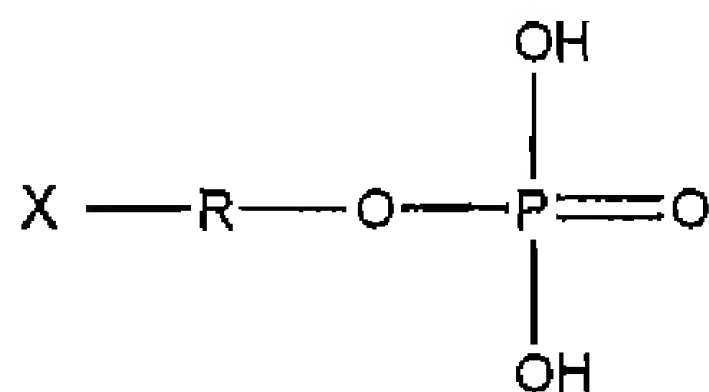
⑦② Erfinder:  
Funk, Rüdiger, Dr., 65527 Niedernhausen, DE;  
Frenz, Volker, Dr., 55246 Mainz-Kostheim, DE;  
Stüven, Uwe, Dipl.-Ing., 65812 Bad Soden, DE;  
Engelhardt, Fritz, Dr., Chesapeake, Va., US; Daniel,  
Thomas, Dr., Chesapeake, Va., US

⑤⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

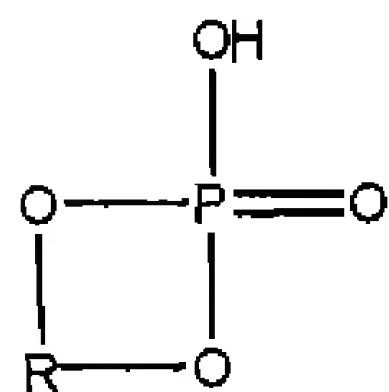
EP 05 43 303 A  
EP 05 30 438 A  
EP 00 83 022 A

⑤④ Vernetzung von Hydrogelen mit Phosphorsäureestern

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Ober-  
flächennachvernetzung wasserabsorbierender Polymere,  
dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer mit einer  
Oberflächennachvernetzungslösung besprüht wird, wel-  
che als Vernetzer Ester der Phosphorsäure der Formel 1



oder 2



worin X für OH oder NH<sub>2</sub> steht und R C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl bedeu-  
tet, oder ein Gemisch solcher Ester, gelöst in einem iner-  
ten Lösungsmittel onthält, und das fouchte Produkt wäh-  
rend oder nach dem Aufsprühen durch Temperaturerhö-  
hung auf 50-250°C nachvernetzt und getrocknet wird.

DE 198 07 500 C 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gel- bzw. Oberflächennachvernetzung von wasserabsorbierenden Hydrogelen mit Phosphorsäureestern als Vernetzungsmittel.

Hydrophile, hochquellfähige Hydrogele sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pfropf(eo)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Pfropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether, vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate. Solche Hydrogele werden als wäßrige Lösungen absorbierende Produkte zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet.

Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften, wie z. B. Rewet in der Windel und AUL, werden hydrophile, hochquellfähige Hydrogele im allgemeinen oberflächen- oder gelnachvernetzt. Diese Nachvernetzung ist dem Fachmann an sich bekannt und erfolgt bevorzugt in wäßriger Gelphase oder als Oberflächennachvernetzung der gemahlenen und abgeseihten Polymerpartikel.

Dazu geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen enthalten, die mit den Carboxylgruppen des hydrophilen Polymeren kovalente Bindungen bilden können. Geeignete Vernetzer sind beispielsweise Di- oder Polyglycidylverbindungen, wie Phosphonsäurediglycidylester, Alkoxysilylverbindungen, Polyaziridine, Polyamine oder Polyamidoamine, wobei die genannten Verbindungen auch in Mischungen untereinander verwendet werden können (siehe beispielsweise EP-A-0 083 022, EP-A-0 543 303 und EP-A-0 530 438). Als Vernetzer geeignete Polyamidoamine sind insbesondere in der EP-A-0 349 935 beschrieben.

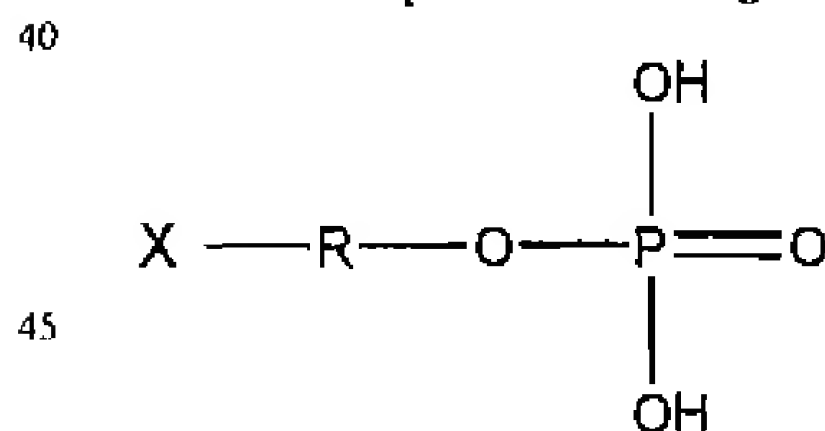
Ein wesentlicher Nachteil dieser Vernetzer ist deren hohe Reaktivität. Diese ist zwar, was den chemischen Umsatz betrifft, erwünscht, birgt aber ein höheres toxikologisches Potential. Die Verarbeitung derartiger Vernetzer im Produktionsbetrieb erfordert besondere Schutzvorkehrungen, um den Anforderungen der geltenden Sicherheitsbestimmungen und der Arbeitsplatzhygiene gerecht zu werden. Darüber hinaus erscheint die Verwendung derartig modifizierter Polymere in Hygieneartikeln bedenklich.

Als Vernetzer sind auch polyfunktionelle Alkohole bekannt. Beispielsweise lehren EP-A-0 372 981, US-4 666 983 sowie US-5 385 983 die Verwendung von hydrophilen Polyalkoholen bzw. die Verwendung von Polyhydroxytensiden. Die Reaktion wird hiernach bei Temperaturen von 120-250°C durchgeführt. Das Verfahren hat den Nachteil, daß die zur Vernetzung führende Veresterungsreaktion selbst bei diesen Temperaturen nur relativ langsam abläuft.

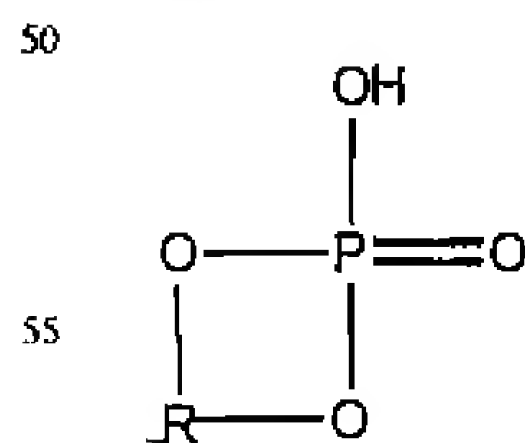
Somit bestand die Aufgabe darin, unter Verwendung relativ reaktionsträger, ab er dennoch mit Carboxylgruppen reaktionsfähiger Verbindungen eine im Vergleich zum Stand der Technik ebenso gute oder bessere Gel- bzw. Oberflächennachvernetzung zu erreichen. Diese Aufgabe war so zu lösen, daß die Reaktionszeit möglichst kurz und die Reaktionstemperatur möglichst niedrig sind. Im Idealfall sollten dieselben Reaktionsbedingungen herrschen wie bei der Verwendung von hochreaktiven Epoxiden.

Überraschend wurde nun gefunden, daß Ester der Phosphorsäure mit Di- oder Polyolen und Aminoalkoholen hervorragend zur Lösung dieser Aufgabe geeignet sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Oberflächennachvernetzung wasserabsorbierender Polymere, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere mit einer Oberflächennachvernetzungslösung behandelt wird, welche als Vernetzer Ester der Phosphorsäure der allgemeinen Formel 1



oder 2



worin X für OH oder NH<sub>2</sub> steht und R C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen bedeutet, oder ein Gemisch solcher Ester, gelöst in einem inerten Lösemittel enthält, und das feuchte Produkt während oder nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und getrocknet wird.

Die Temperatur zur Nachvernetzung beträgt bevorzugt 50-250°C insbesondere zwischen 50-200°C, speziell zwischen 100-180°C.

Zur Beschleunigung der Reaktion der Oberflächennachvernetzungslösung kann ein saurer Katalysator zugesetzt werden. Als Katalysator im erfindungsgemäßen Verfahren sind alle anorganischen Säuren, deren korrespondierende Anhydride, bzw. organischen Säuren und deren korrespondierende Anhydride verwendbar. Beispiele sind Borsäure, Schwefelsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure und Toluolsulfonsäure. Insbesondere sind auch deren polymere Formen, Anhydride, sowie die sauren Salze der mehrwertigen Säuren geeignet. Beispiele hierfür sind Bor-

oxid, Schwefeltrioxid, Diphosphorpentaoxid, und Ammoniumdihydrogenphosphat.

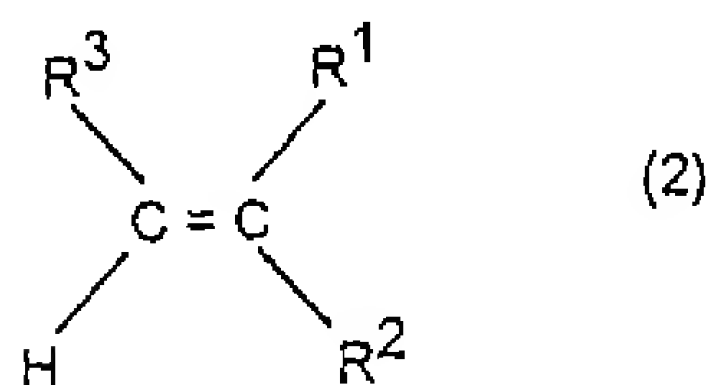
Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, daß eine Lösung des Oberflächennachvernetz-  
 zers auf das trockene Grundpolymerpulver aufgesprüht wird. Im Anschluß an das Aufsprühen wird das Polymerpulver  
 thermisch getrocknet, wobei die Vernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann. Be-  
 vorzugt ist das Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in Reaktionsmischern und Sprühmischern oder Misch- und  
 Trocknungsanlagen wie beispielsweise Lödige-Mischer, <sup>®</sup>BEPEX-Mischer, <sup>®</sup>NAUTA-Mischer, <sup>®</sup>SHUCKI-Mischer  
 oder <sup>®</sup>PROCESSALL. Überdies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden. Die Trocknung kann im Mischer  
 selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen von Warmluft. Ebenso geeignet ist ein nachgeschalteter  
 Trockner wie z. B. ein Hordentrockner, ein Drehrohrofen, oder eine beheizbare Schnecke. Es kann aber auch beispiels-  
 weise eine azeotrope Destillation als Trocknungsverfahren benutzt werden. Die Verweilzeit bei der bevorzugten Tempe-  
 ratur im Reaktionsmischer oder Trockner liegt bei 5 bis 90 Minuten, bevorzugt bei weniger als 30 Minuten, ganz beson-  
 ders bevorzugt bei weniger als 10 Minuten.

Als inertes Lösemittel bevorzugt ist Wasser sowie Gemische von Wasser mit einfachen oder mehrfachfunktionellen  
 Alkoholen. Es können jedoch alle mit Wasser unbegrenzt mischbaren organischen Lösemittel, wie beispielsweise be-  
 stimmte Ester und Ketone eingesetzt werden, die, wie der Begriff inert aussagt, nicht selbst unter den Verfahrensbedin-  
 gungen reaktiv sind. Sofern ein Alkohol/Wasser-Gemisch eingesetzt wird, beträgt der Alkoholgehalt dieser Lösung  
 10-90 Gew.-%, bevorzugt 30-70 Gew.-%, insbesondere 40-60 Gew.-%. Es können alle mit Wasser unbeschränkt misch-  
 baren Alkohole eingesetzt werden sowie Gemische mehrerer Alkohole (z. B. Methanol + Glycerin + Wasser). Besonders  
 bevorzugt ist die Verwendung folgender Alkohole in wäßriger Lösung: Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol  
 und besonders bevorzugt 1,2-Propandiol sowie 1,3-Propandiol. Die Oberflächennachvernetzungslösung wird in einem  
 Verhältnis von 1-20 Gew.-% bezogen auf die Polymermasse eingesetzt. Besonders bevorzugt ist eine Lösungsmenge  
 von 2,5-15 Gew.-% bezüglich Polymer. Der Vernetzer selbst wird dabei in einer Menge von 0,01-1,0 Gew.-% bezogen  
 auf das eingesetzte Polymer verwendet.

Das wasserabsorbierende Polymer ist bevorzugt eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat. Die Herstellung die-  
 ses wasserabsorbierenden Polymeren kann nach einem aus der Literatur bekannten Verfahren erfolgen. Bevorzugt sind  
 Polymere, die vernetzende Comonomere enthalten (0,001-10 mol.-%), ganz besonders bevorzugt sind jedoch Polymere  
 die über radikalische Polymerisation erhalten wurden und bei denen ein multifunktionseller ethylenisch ungesättigter Ra-  
 dikalvernetzer verwendet wurde, der zusätzlich noch mindestens eine freie Hydroxylgruppe trägt (wie z. B. Pentaerythri-  
 toltrialylether oder Trimethylolpropandiallylether).

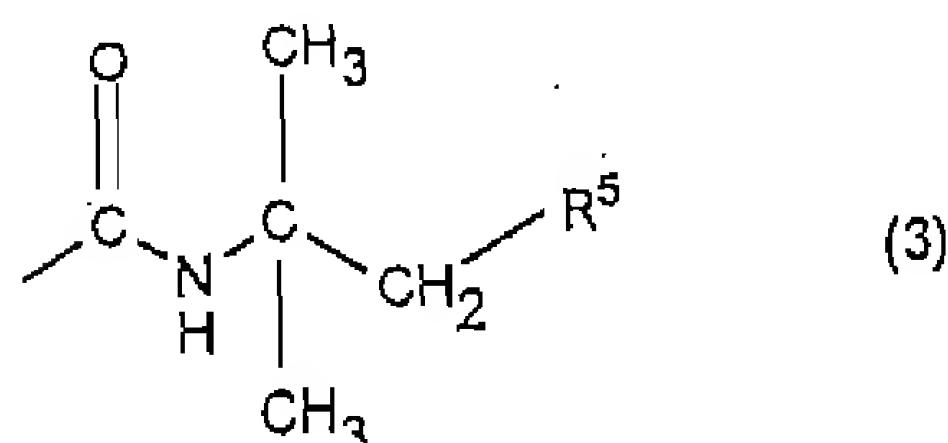
Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele sind insbesondere  
 Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pfropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen  
 Monomeren auf einer geeigneten Pfropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether oder in wäßrigen Flüssigkeiten  
 quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate. Diese Hydrogele sind dem Fachmann bekannt und beispiels-  
 weise beschrieben in US-4 286 082, DE-C-27 06 135, US-4 340 706, DE-C-37 13 601, DE-C-28 40 010, DE-A-43 44  
 548, DE-A-40 20 780, DE-A-40 15 085, DE-A-39 17 846, DE-A-38 07 289, DE-A-35 33 337, DE-A-35 03 458, DE-A-  
 42 44 548, DE-A-42 19 607, DE-A-40 21 847, DE-A-38 31 261, DE-A-35 11 086, DE-A-31 18 172, DE-A-30 28 043,  
 DE-A-44 18 881, EP-A-0 801 483, EP-A-0 455 985, EP-A-0 467 073, EP-A-0 312 952, EP-A-0 205 874, EP-A-0 499  
 774, DE-A-26 12 846, DE-A-40 20 780, EP-A-0 205 674, US-5 145 906, EP-A-0 530 438, EP-A-0 670 073, US-4 057  
 521, US-4 062 817, US-4 525 527, US-4 295 987, US-5 011 892, US-4 076 663 oder US-4 931 497. Der Inhalt der vor-  
 stehend genannten Patentdokumente ist ausdrücklich Bestandteil der vorliegenden Offenbarung.

Zur Herstellung dieser hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele geeignete hydrophile Monomere sind beispielsweise  
 polymerisationsfähige Säuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Maleinsäure  
 einschließlich deren Anhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure, 2-Acrylamido-2-  
 methylpropanphosphonsäure sowie deren Amide, Hydroxyalkylester und aminogruppen- oder ammoniumgruppenhal-  
 tige Ester und Amide. Desweiteren sind wasserlösliche N-Vinylamide oder auch Diallyldimethylammoniumchlorid ge-  
 eignet. Bevorzugte hydrophile Monomere sind Verbindungen der allgemeinen Formel 2



worin R<sup>1</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

R<sup>2</sup> -COOR<sup>4</sup>, eine Sulfonylgruppe, eine Phosphonylgruppe, eine mit (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanol veresterte Phosphonylgruppe oder  
 eine Gruppe der allgemeinen Formel 3



R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder eine Carboxylgruppe,

R<sup>4</sup> Wasserstoff, Amino oder Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl und

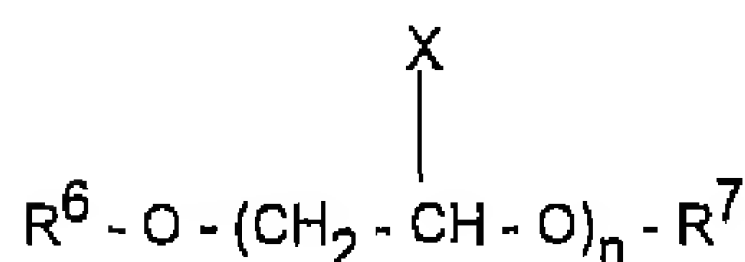
R<sup>5</sup> eine Sulfonylgruppe, eine Phosphonylgruppe oder eine Carboxylgruppe bedeuten.

Beispiele für (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkanole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol oder n-Butanol. Besonders bevorzugte hydrophile Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure.

- 5 Geeignete Pfropfgrundlagen für hydrophile Hydrogele, die durch Pfropfcopolymerisation olefinisch ungesättigter Säuren erhältlich sind, können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke, Cellulose oder Cellulosederivate sowie andere Polysaccharide und Oligosaccharide, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, sowie hydrophile Polyester.

Geeignete Polyalkylenoxide haben beispielsweise die Formel

10



15

worin

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Acryl,

X Wasserstoff oder Methyl und

n eine ganze Zahl von 1 bis 10 000 bedeuten.

20

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> bedeuten bevorzugt Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl oder Phenyl. Bevorzugte Hydrogele sind insbesondere Polyacrylate, Polymethacrylate sowie die in US-4 931 497, US-5 011 892 und US-5 041 496 beschriebene Pfropfcopolymere.

25

Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele sind bevorzugt vernetzt, d. h. sie enthalten Verbindungen mit mindestens zwei Doppelbindungen, die in das Polymernetzwerk einpolymerisiert sind. Geeignete Vernetzer sind insbesondere Methylenbisacryl- bzw.-methacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat, z. B. Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw.-methacrylat sowie Trimethylolpropantriacyrat und Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 343 427 beschrieben sind. Besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch Hydrogele, die unter Verwendung von Polyallylethern als Vernetzer und durch saure Homopolymerisation von Acrylsäure hergestellt werden. Geeignete Vernetzer sind Pentacrythritoltri- und -tetraallylether, Polyethylenglykoldiallylether, Monoethylenglykoldiallylether, Glyceroldi- und triallylether, Polyallylether auf Basis Sorbitol, sowie alkoxylierte Varianten davon.

30

35

Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele können durch an sich bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden. Bevorzugt ist die Polymerisation in wässriger Lösung nach dem Verfahren der sogenannten Gelpolymerisation. Dabei werden 15 bis 50 Gew.-%ige wässrige Lösungen eines oder mehrerer hydrophiler Monomere und gegebenenfalls einer geeigneten Pfropfgrundlage in Gegenwart eines Radikalinitiators, vorzugsweise ohne mechanische Durchmischung, unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes (Makromol. Chem. 1, 169 (1947)), polymerisiert.

40

Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Die Polymerisation kann auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

45

Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden. Solche sind beispielsweise organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert. Butylhydroperoxid, Methylethylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen wie Azodiisobutyronitril sowie anorganische Peroxideverbindungen wie (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sie können gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumhydrogensulfid, Eisen(II)-sulfat oder Redoxsystemen verwendet werden. Redoxsysteme enthalten als reduzierende Komponente im allgemeinen eine aliphatische und aromatische Sulfinsäure, wie Benzolsulfinsäure oder Toluolsulfinsäure oder Derivate dieser Säuren enthalten, wie z. B. Mannichaddukte aus Sulfinsäure, Aldehyden und Aminoverbindungen, wie sie in DE-C-13 01 566 beschrieben sind.

50

Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymerisatgele im Temperaturbereich 50 bis 130°C, vorzugsweise 70 bis 100°C, können die Qualitätseigenschaften der Polymerisate noch verbessert werden.

55

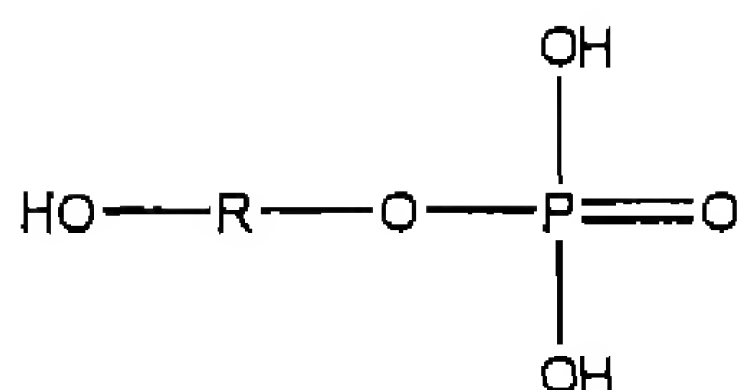
Die erhaltenen Gele werden zu 0–100 mol.-% bezogen auf eingesetztes Monomer neutralisiert, bevorzugt zu 25–100 mol.-%, und besonders bevorzugt zu 50–85 mol.-%, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, bevorzugt Alkalimetallhydroxide oder -oxide, besonders bevorzugt jedoch Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat. Üblicherweise wird die Neutralisation durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung oder bevorzugt auch als Feststoff erreicht. Das Gel wird hierzu mechanisch zerkleinert, beispielsweise mittels eines Fleischwolfes, und das Neutralisationsmittel wird aufgesprüht, übergestreut oder aufgegossen, und dann sorgfältig untergemischt. Dazu kann die erhaltene Gelmasse noch mehrmals zur Homogenisierung gewolft werden.

60

Die neutralisierte Gelmasse wird dann mit einem Band- oder Walzentrockner getrocknet bis der Restfeuchtegehalt unter 10 Gew.-%, bevorzugt unter 5 Gew.-% liegt. Das getrocknete Hydrogel wird hernach gemahlen und gesiebt, wobei zur Mahlung üblicherweise Walzenstühle, Stifmühlen oder Schwingmühlen eingesetzt werden können. Die bevorzugte Partikelgröße des gesiebten Hydrogels liegt im Bereich 45–1000 µm, besonders bevorzugt bei 45–850 µm, und ganz besonders bevorzugt bei 200–850 µm.

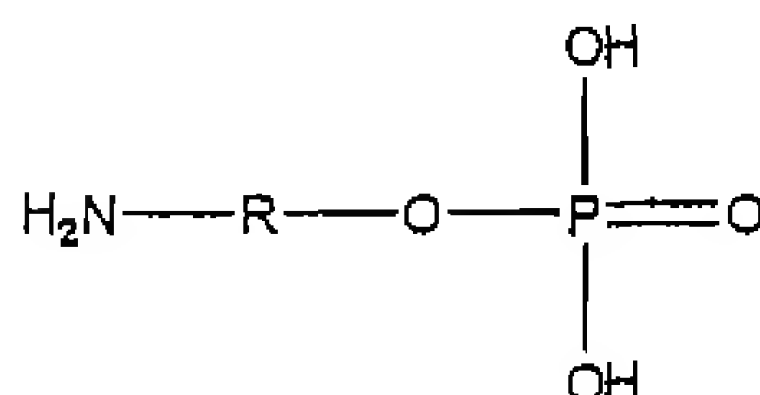
65

Erfindungsgemäß werden zur Vernetzung von acrylathaltigen Polymeren Ester von Di- oder Polyolen und Aminoalkoholen verwendet. Die Ester der Polyole werden durch die allgemeine Formel 3



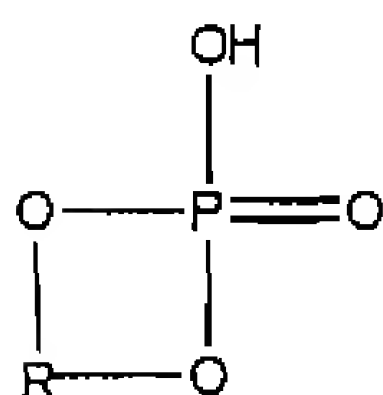
3

beschrieben, bei der Veresterung von Aminoalkoholen bilden sich Verbindungen der allgemeinen Formel 4



4

Bei der Verwendung von Polyolen können auch zyklische Ester der allgemeinen Formel 2



2

entstehen. Diese Verbindungen können sowohl durch Veresterung der freien Phosphorsäure mit den Alkoholen, durch Umesterungsreaktionen oder durch die Reaktion der Diole, Polyole oder Aminoalkohole mit Phosphorpentoxid oder Phosphoroxichlorid erhalten werden.

Zur Bestimmung der Güte der Oberflächennachvernetzung wird das getrocknete Hydrogel dann mit den, dem Fachmann bekannten, Testmethoden geprüft, die nachfolgend beschrieben sind:

#### Methoden

##### 1) Zentrifugenretentionskapazität (CRC)

Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des Hydrogels im Teebeutel bestimmt. Es werden ca. 0,200 g trockenes Hydrogel in einen Teebeutel eingeschweißt (Format: 60 mm x 60 mm, Dexter 1234T-Papier) und für 30 min in eine 0,9 Gew.-%ige Kochsalzlösung eingeweicht. Anschließend wird der Teebeutel 3 min in einer handelsüblichen Wäschezentrifuge (Bauknecht WS 130, 1400 U/min, Korbdurchmesser 230 mm) geschleudert. Die Bestimmung der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge geschieht durch Auswiegen des zentrifugierten Teebeutels. Zur Berücksichtigung der Aufnahmekapazität des Teebeutels selbst wird ein Blindwert bestimmt (Teebeutel ohne Hydrogel), welcher von der Auswaage (Teebeutel mit gequollenem Hydrogel) abgezogen wird.

Retention CRC [g/g] = (Answaage Teebeutel - Blindwert - Einwaage Hydrogel) ÷ Einwaage Hydrogel

##### 2) Absorption unter Druck (0,3/0,5/0,7 psi)

Bei der Absorption unter Druck werden 0,900 g trockenen Hydrogels gleichmäßig auf dem Siebboden einer Meßzelle verteilt. Die Meßzelle besteht aus einem Plexiglaszylinder (Höhe = 50 mm, Durchmesser = 60 mm), auf den als Boden ein Sieb aus Stahlgewebe (Maschenweite 36 micron bzw. 400 mesh) aufgeklebt ist. Über das gleichmäßig verteilte Hydrogel wird eine Abdeckplatte gelegt und mit einem entsprechenden Gewicht belastet. Die Zelle wird dann auf ein Filterpapier (S & S 589 Schwarzhand, Durchmesser = 90 mm) gestellt, welches auf einer porösen Glasfilterplatte liegt, diese Filterplatte liegt in einer Petrischale (Höhe = 30 mm, Durchmesser = 200 mm), welche soviel 0,9 Gew.-%ige Kochsalzlösung enthält, daß der Flüssigkeitsspiegel zu Beginn des Experiments identisch mit der Oberkante der Glasfritte ist. Man läßt das Hydrogel dann für 60 min die Salzlösung absorbieren. Dann nimmt man die komplette Zelle mit dem gequollenen Gel von der Filterplatte, und wägt die Apparatur nach Entfernen des Gewichts zurück.

Die Absorption unter Druck (AUL = Absorbency under load) wird wie folgt berechnet:

$$\text{AUL}[\text{g/g}] = (\text{Wb} - \text{Wa}) / \text{Ws}$$

wobei Wb die Masse der Apparatur + Gel nach dem Quellen,  
Wa die Masse der Apparatur + Einwaage vor dem Quellen,  
Ws die Einwaage an trockenem Hydrogel ist.

Die Apparatur besteht aus Meßzylinder + Abdeckplatte.



## Beispiele

## Vernetzer 1

5 Phosphorsäure-mono-[2-amino-ethylester]

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr wird 1 mol Amino-  
 äthanol in 2 mol Wasser gelöst und langsam  $\text{POCl}_3$  unter Kühlen zugetropft. Die entstehende Salzsäure wird mit Ammo-  
 niak neutralisiert und anschließend wird noch 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Danach wird das Wasser ab-  
 destilliert und der hergestellte Ester bei tiefer Temperatur aus Wasser/Alkohol umkristallisiert. Man erhält eine bräunli-  
 che Verbindung mit einem Schmelzpunkt von  $240^\circ\text{C}$  (unter Zersetzung). Die Verbindung ist in Wasser und Wasser/Al-  
 koholgemischen mäßig löslich und hydrolysiert nur langsam.

## Vernetzer 2

15 Propandiol-1( oder 2)-phosphorsäure oder Gemisch beider Verbindungen

In analoger Weise zu Vergleichsbeispiel 1 wird Propandiol mit  $\text{POCl}_3$  in Chloroform umgesetzt. Man erhält eine hy-  
 groskopische, aber nur langsam hydrolysierende, bräunliche Verbindung, die sich gut in Wasser und Wasser/Alkoholge-  
 mischen löst.

## Vernetzer 3

25 Mono- und Diphosphorsäureester oder Gemisch beider Verbindungen

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Kühler werden 3 mol 2-Hydroxyethylmethacrylat vorge-  
 legt und unter Kühlung 1 mol Phosphorpentoxid so eingetragen, daß eine Temperatur von  $40^\circ\text{C}$  nicht überschritten wird.  
 Es wird 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Man erhält eine bräunliche, unterhalb  $20^\circ\text{C}$  paraffinartige Substanz,  
 die sich gut in Wasser und Wasser/Alkoholgemischen löst. Die viskose, klare Verbindung wird in Wasser gelöst und unter  
 Stickstoffatmosphäre bei erhöhter Temperatur radikalisch zu einem Polymer niedrigen Molekulargewichtes polymeri-  
 siert.

## Erfindungsgemäße Beispiele

35 Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen den Effekt der Oberflächennachvernetzung auf die superabsorbierenden Po-  
 lymeren. Wie dem Fachmann bekannt ist, kann diese Nachvernetzung durch die Messung der Zentrifugenretention (CRC)  
 und der Absorption unter Belastung (AUL) bestimmt werden. Bei dieser Oberflächennachvernetzung sinkt die CRC typi-  
 scherweise um 5-10 g/g, während die AUL 0,7 psi um ungefähr 10, die AUL 0,3 psi um mehr auf 20 g/g zunimmt.

40 Beispiel 1

## Grundpolymer

In einem 40 l-Plastikeimer werden 6,9 kg reine Acrylsäure mit 23 kg Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung fügt man  
 45 45 g Pentaerythritoltrialylether unter Rühren hinzu, und inertisiert den verschlossenen Eimer durch Durchleiten von  
 Stickstoff. Die Polymerisation wird dann durch Zugabe von ca. 400 mg Wasserstoffperoxid und 200 mg Ascorbinsäure  
 gestartet. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gel mechanisch zerkleinert, und mit soviel Natronlauge versetzt bis ein  
 Neutralisationsgrad von 75 mol.-% bezogen auf die eingesetzte Acrylsäure erreicht wird. Das neutralisierte Gel wird  
 dann auf einem Walzentrockner getrocknet, mit einer Stiftmühle gemahlen, und schließlich abgesiebt. Dies ist das in den  
 nachfolgenden Beispielen verwendete Grundpolymer.

## Beispiel 2

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 hergestellt wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die  
 55 Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird:  
 0,40 Gew.-% Ester gemäß Vergleichsbeispiel 1, 5 Gew.-% Propylenglykol, 5 Gew.-% Wasser als Lösungsmittel. Das  
 feuchte Polymer wird dann bei  $175^\circ\text{C}$  für 60 bzw. 90 min getrocknet.

Die vernetzende Wirkung ist dabei nicht auf das Propylenglykol zurückzuführen, man kann eine Oberflächennachver-  
 netzung bei höherer Einsatzmenge auch in rein wäßrigen Systemen erhalten.

60

## Beispiel 3

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 hergestellt wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die  
 Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird:  
 65 3,0 Gew.-% Ester aus Vergleichsbeispiel 1, 10 Gew.-% Wasser und. Das feuchte Polymer wird dann bei  $175^\circ\text{C}$  für  
 60 min und 90 min getrocknet. Durch die Verwendung von Katalysatoren kann die Reaktionszeit für die Oberflächen-  
 nachvernetzung und damit die Verweilzeit im Reaktor verkürzt werden.

## Beispiel 4

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 hergestellt wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer- Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 1,5 Gew.-% Ester aus Vergleichsbeispiel 2, 10 Gew.-% Wasser, und 0,2% Borsäure als Katalysator. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 30 min und 60 min getrocknet. 5

## Beispiel 5

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 hergestellt wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 5,0 Gew.-% Polymer aus Vergleichsbeispiel 3, 12 Gew.-% Wasser, und 0,2% Gew.-% Ammoniumdihydrogenphosphat. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 30 min und 60 min getrocknet. 10

## Beispiel 6

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 hergestellt wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer- Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,20 Gew.-% Ester aus Vergleichsbeispiel 2, 5 Gew.-% Methanol, 5 Gew.-% Wasser, und 0,2% Ammoniumdihydrogenphosphat. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 30 min und 60 min getrocknet. 15 20

## Beispiel 7

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 hergestellt wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer- Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,50 Gew.-% Ester aus Vergleichsbeispiel 2, 5 Gew.-% Propandiol-1,2 und 5 Gew.-% Wasser 25

## Beispiel 8

Grundpolymer, gemäß Beispiel 1 hergestellt wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,20 Gew.-% Ester aus Vergleichsbeispiel 3, 6 Gew.-% Propandiol-1,2, 6 Gew.-% Wasser. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 30 min und 60 min getrocknet. 30

35

40

45

50

55

60

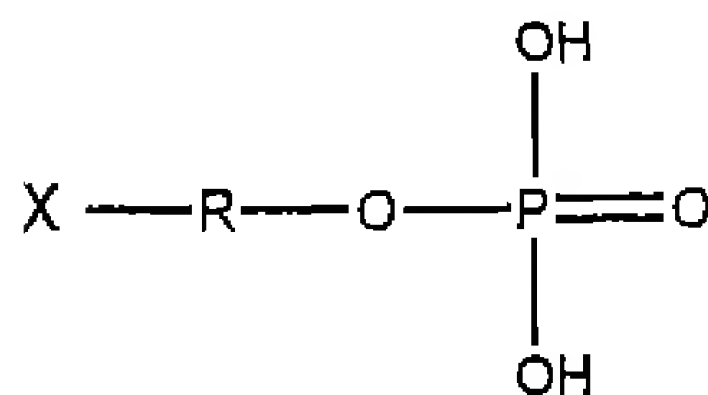
65



erfindungs- gemäße Beispiele	Vernet- zer aus Herstell- beispiel	Trock- nungs- temperatur	Trock- nungs- zeit	Katalysator/ Lösemittel	CRC [g/g]	AUL 20 [g/g]	AUL 40 [g/g]
Beispiel 1 - Grundpoly- mer ( nicht erfindungs g.)	--	--	--	--	46	10	8
Beispiel 2a	1	175 °C	60 min	kein Kat. PG / H <sub>2</sub> O	38	30	16
Beispiel 2b	1	175 °C	90 min	kein Kat. PG / H <sub>2</sub> O	36	31	18
Beispiel 3a	1	175 °C	60 min	kein Kat. 100 % H <sub>2</sub> O	37	35	15
Beispiel 3b	1	175 °C	90 min	kein Kat. 100 % H <sub>2</sub> O	36	32	17
Beispiel 4a	2	175 °C	30 min	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	36	38	25
Beispiel 4b	2	175 °C	60 min	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	35	36	28
Beispiel 5a	4	175 °C	30 min	kein Kat. H <sub>2</sub> O	33	36	24
Beispiel 5b	4	175 °C	60 min	kein Kat. H <sub>2</sub> O	32	34	25
Beispiel 6a	2	175 °C	30 min	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> MeOH/H <sub>2</sub> O	36	32	17
Beispiel 6b	2	175 °C	60 min	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> MeOH/H <sub>2</sub> O	35	31	18
Beispiel 7a	2	175 °C	30 min	kein Kat. PG/H <sub>2</sub> O	36	32	18
Beispiel 7b	2	175 °C	60 min	kein Kat. PG/H <sub>2</sub> O	34	33	21
Beispiel 8a	3	175 °C	30 min	kein Kat. H <sub>2</sub> O	36	32	17
Beispiel 8b	3	175 °C	60 min	kein Kat. PG/H <sub>2</sub> O	34	33	19
Beispiel 8c Vergleich	kein Vernetz- er	175 °C	60 min	kein Kat. PG/H <sub>2</sub> O	40	20	14

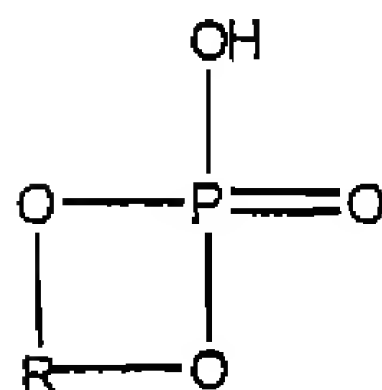
Trocknungstemperatur und -zeit beziehen sich hierbei auf die Temperatur des mit  
Oberflächennachvernetzungslösung besprühten Grundpolymers.

1. Verfahren zur Oberflächennachvernetzung wasserabsorbierender Polymere, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polymere mit einer Oberflächennachvernetzungslösung behandelt wird, welche als Vernetzer Ester der Phosphorsäure der Formel 1



1

oder 2



2

worin X für OH oder NH<sub>2</sub> steht und R C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen bedeutet, oder ein Gemisch solcher Ester, gelöst in einem inerten Lösemittel enthält, und das feuchte Produkt während oder nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und getrocknet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserabsorbierende Polymer eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat ist, insbesondere eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat, die über radikalische Polymerisation erhalten wurden und bei denen ein mehrfunktioneller ethylenisch ungesättigter Radikalvernetzer verwendet wurde, der zusätzlich noch mindestens eine freie Hydroxylgruppe trägt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Vernetzung ein Katalysator verwendet wird, der eine anorganische Säure, deren korrespondierendes Anhydrid, oder eine organische Säure oder deren korrespondierendes Anhydrid umfaßt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Säuren um Borsäure, Schwefelsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure, Toluolsulfonsäure, sowie deren polymere Formen, Anhydride oder sauren Salze handelt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das inerte Lösemittel Wasser, ein Gemisch von Wasser mit in Wasser unhegrenzt löslichen organischen Lösemitteln oder ein Gemisch von Wasser mit einfachen oder mehrfachfunktionellen Alkoholen ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung eines Alkohol/Wasser-Gemischs der Alkoholgehalt dieser Lösung 10-90 Gew.-%, bevorzugt 30-70 Gew.-% beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol oder 1,3-Propandiol ist.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächennachvernetzungslösung in einem Verhältnis von 1-20 Gew.-%, insbesondere 2,5-15 Gew.-% bezogen auf die Masse des Polymeren eingesetzt wird.

9. Wasserabsorbierende Polymere, hergestellt nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.

10. Verwendung der nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten Polymere in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien und in Nonwovens.

- Leerseite -